

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/031270 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08J 5/18, C08G 73/10, B29C 41/12, 55/12, 71/02, H05K 1/03, H01L 21/60, 23/50 // C08L 79:08, B29K 79:00, B29L 7:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/004085

(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-293320 2002 年 10 月 7 日 (07.10.2002) JP
特願 2002-326454
2002 年 11 月 11 日 (11.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石渡 豊明 (ISHI-WATA, Toyoaki) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県 岩国市 日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター

内 Yamaguchi (JP). 中村 勤 (NAKAMURA, Tsutomu) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県 岩国市 日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 小島 一範 (KOJIMA, Kazunori) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県 岩国市 日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 佐脇 透 (SAWAKI, Toru) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県 岩国市 日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 三原 秀子 (MIHARA, Hideko); 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町 2 丁目 1 番 1 号 株式会社 帝人知的財産センター内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.

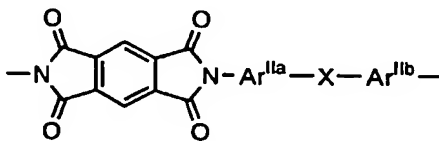
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYIMIDE FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリイミドフィルムおよびその製造法



... (II)

(wherein Ar^{IIa} and Ar^{IIb} each independently is a C₆₋₂₀ aromatic group optionally having an unreactive substituent; and X consists of at least one member selected among -O-, -O-Ar^{IIc}-O-, -SO₂-, and -O-Ar^{IId}-O-Ar^{IId}-O-). It is characterized by having an in-plane Young's modulus of 3 GPa or higher in two perpendicular directions and having a moisture absorption as measured at 72% RH and 25°C of 3.3 wt.% or lower.

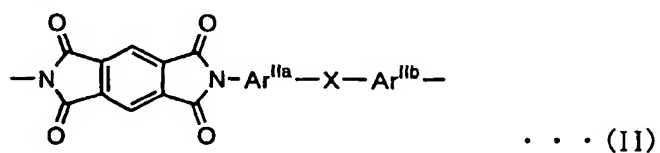
(57) Abstract: An oriented polyimide film which has a high Young's modulus, satisfactory resistance to moist heat, and low hygroscopicity. The polyimide film consists mainly of pyromellitic acid units and of 30 to 99 mol% p-phenylenediamine units and 1 to 70 mol% diamine units which are structural units represented by the following formula (II): (II)

/ 続葉有 /

WO 2004/031270 A1

(57) 要約:

高ヤング率かつ、耐湿熱性良好、低吸湿性の配向ポリイミドフィルムおよびその製造方法。主としてピロメリット酸成分と30モル%以上99モル%以下のp-フェニレンジアミン成分と、1モル%以上70モル%以下の下記式(II)の構成単位



(Ar^{IIa}およびAr^{IIb}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基であり、上記構成単位(II)中のXが—O—、—O—Ar^{IIc}—O—、—SO₂—、—O—Ar^{IIe}—O—より選ばれる式群の少なくとも1種以上から成る)

で表されるジアミン成分とから成るポリイミドフィルムであって、面内にヤング率が3 GPa以上である直交する二方向が存在し、72%RH、25℃における吸湿率が3.3wt%以下であることを特徴とするポリイミドフィルム。

明 細 書

ポリイミドフィルムおよびその製造法

5

技術分野

本発明は耐湿熱性に優れ、低吸湿性であり、かつ高度に機械特性の改善されたポリイミドフィルムおよびその製造方法に関するものである。

10 従来の技術

全芳香族ポリイミドはその優れた耐熱性や機械物性から広く工業的に利用され、とくにそのフィルムは電子実装用途を始めとする薄層電子部品用基材として重要な位置をしめるに至っている。近年電子部品の小型化への強い要請から、より厚さの薄いポリイミドフィルムが要求されているが、厚みの減少に伴い高い剛性を有することがフィルムの実用上、またはハンドリング上必要不可欠な条件となる。

全芳香族ポリイミドフィルムで高ヤング率を実現する方法として、(1) ポリイミドを構成する分子骨格を剛直且つ直線性の高い化学構造とする方法、(2) ポリイミドを物理的な方法で分子配向させる方法とが考えられる。方法(1)の化学構造としては酸成分としてピロメリット酸あるいは3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、アミン成分としてp-フェニレンジアミン、ベンジジンあるいはそれらの核置換体の様々な組合せで素材検討がなされてきた。このなかでポリ-p-フェニレンピロメリットイミドは理論弾性率をもっとも高く（繊維学会誌43巻、田代ら（1987）参照）かつ原料が安価であることから、高ヤング率フィルム素材として最も期待される素材である。しかしそのポテンシ

25 ャルにも関わらず、従来の一般的ポリイミドフィルム製造方法では、ポリ-p-フェニレンピロメリットイミドフィルムはきわめて脆いフィルムしか得られないことが知られている。

これを克服する方法としてp-フェニレンジアミンとピロメリット酸無水物

の反応で得られたポリアミック酸溶液を化学環化することによる方法（特開平1-282219号公報参照）、置換基を有するp-フェニレンジアミンとピロメリット酸無水物との反応で得られたポリアミック酸溶液に無水酢酸を大量に添加したドーブを流延し、低温で減圧下にて乾燥した後熱処理する方法（特開平6-172529号公報）が提案されている。しかしながら、これらの方法では依然として、高ヤング率であるものの著しく脆弱なフィルムしか得られない。また、ポリイミドを延伸配向させる方法として、ポリ-p-フェニレンピロメリットイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液を製膜後、乾燥して得られるポリアミック酸フィルムを溶剤中で1軸延伸した後、イミド化する方法（高分子論文集Vol. 56, No. 5, PP282~290 参照）、長鎖（炭素数10~18）のエステル基をポリマー鎖中に導入した前駆体ポリアミドエステルを湿式紡糸したものを延伸配向したのち過熱によりイミド化する方法（Polymer Preprint Japan, Vol. 141, No. 9 (1992) 3752頁参照）が提案されているが、いずれの方法においても、面内にバランスの取れた二軸延伸に関する記載がなされておらず、面内のバランスの取れた高ヤング率と靱性とを両立した実用的なポリ-p-フェニレンピロメリットイミドフィルムは得られていなかった。

このような面内バランスの課題に対する改善方法として、ポリアミック酸溶液を脱水剤と反応せしめ、脱水イミド化反応により得られたゲルフィルムを二軸延伸し、面内バランスの取れた二軸配向ポリイミドフィルムを製造する方法が提案されている（特開2001-302821号公報、特開2002-030519号公報、特開WO-01/81456号公報、特開平05-237928号公報参照）。

しかしながら、ポリ-p-フェニレンピロメリットイミドフィルムには、機械特性に優れるものの吸湿性が高く、例えば水分が存在する環境において急激な温度上昇を伴う処理を施す場合に、水分の気化などによりポリイミドフィルムを基材とする部材が破裂したり、膨張変形による不良が発生するといった課題があった。このため、高ヤング率ポリイミドフィルムの低吸湿率化が望まれている。同

時に、ポリ-p-フェニレンピロメリットイミドは水分による物性低下という課題が挙げられている。例えば、121℃飽和水蒸気中でその力学物性が著しく低下するという課題があった。更に、様々な加工プロセス通過性の観点やフレキシブルプリント配線板のような耐屈曲性を要求される用途適応性を考慮した場合、

- 5 ポリ-p-フェニレンピロメリットイミドフィルムは、依然として破断伸度が低く、更なる靱性付与が必要であるといった課題があった。そこで、耐湿熱性に優れ、より実用的な靱性と高ヤング率という特性を併せ持ったポリイミドフィルムが望まれている。

- 一方、構成成分の一部にポリ-p-フェニレンピロメリットイミドに、芳香族ジアミン成分として3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを共重合した共重合ポリイミドフィルムが、機械物性に優れた素材として提案されている（特開昭62-117815 参照）。しかしながら、これらは繊維を前提としたものであり、二軸方向に高度に配向させることによる高弾性率かつ面内バランスのとれた面状体は知られていない。また、80モル%以上（実施例では100%）のピロメリット酸と80モル%以上（実施例では100%）の3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル）からなるポリイミドフィルムを250℃～450℃、実施例においては350℃といった高温条件にて二軸乾熱延伸する方法が提案されている（第2626827号特許公報 参照）。この方法では、確かに高ヤング率フィルムが得られるものの、このような乾熱延伸可能な組成では耐熱性が依然として不十分であり、特に高温での寸法安定性不足と収縮に伴うヤング率の低下という課題がある。また、350℃以上といった温度条件は、乾熱延伸プロセスの条件としては非常に高温であり、工業生産性を考慮した場合、コスト高となり現実的ではない。従って、依然として低吸湿率であり、耐湿熱性といった環境安定性と機械特性バランスに優れた高ヤング率・高耐熱フィルムが望まれている。

25

発明の開示

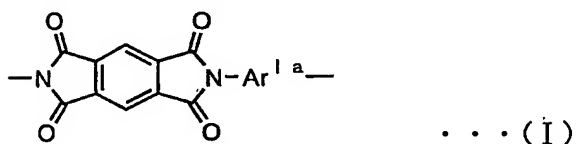
本発明の目的は、従来の技術では実現できなかった耐湿熱性、低吸湿性、および機械特性とくに高ヤング率に優れたポリイミドフィルムを提供することにある。

本発明の他の目的は耐湿熱性、低吸湿性、および高度に機械特性に優れたポリイミドフィルムの製造方法を提供することである。

本発明の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

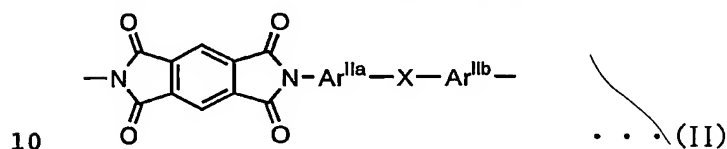
本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に30モル%以上99

5 モル%以下の下記式(I)の構成単位と、



[Ar^{Ia}は非反応性の置換基を含んでいてもよい1,4-フェニレン基である。]

1モル%以上70モル%以下の割合の下記式(II)の構成単位



(Ar^{IIa}およびAr^{IIb}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基であり、上記構成単位(II)中のXが下記式(II-i)、



15 下記式(II-ii)、

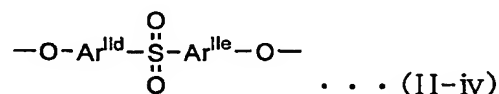


[Ar^{IIc}は非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

下記式(II-iii)、



および下記式(II-iv)



[Ar^{IIa}およびAr^{IIc}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

より選ばれる式群の少なくとも1種以上から成る)

とからなるポリイミドフィルムであって、面内にヤング率が3 GPa以上である

- 5 直交する二方向が存在し、72%RH、25℃における吸湿率が3.3wt%以下であることを特徴とするポリイミドフィルムによって達成される。

本発明は剛直な構造を有する芳香族ポリイミドを高度に延伸し、分子配向させる技術を検討した結果、上記構成単位(I)に対し、構成単位(II)を特定量共重合させることでヤング率に優れ、面内の機械的性質のバランスがとれ、かつ耐

- 10 湿熱性、吸湿率の改善されたポリイミドフィルムが得られるというものである。

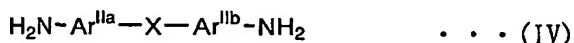
本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、工程1: (A) 無水ピロメリット酸、(B) 下記式(III)



[Ar^{Ia}は非反応性の置換基を含んでいてもよい1,4-フェニレン基である。

- 15]

で表わされる芳香族ジアミン化合物、及び(C) 下記式(IV)



(Ar^{IIa}およびAr^{IIb}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基であり、Xが下記式(IV-i)、

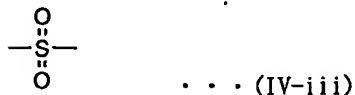
- 20 -O- \dots \text{(IV-i)}

下記式(IV-ii)、

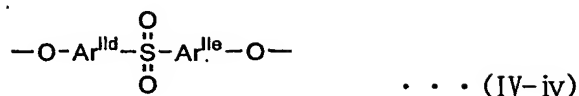


[Ar^{IIc}は非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

- 25 下記式(IV-iii)、



および下記式(IV-iv)



[Ar^{II d}およびAr^{II e}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

より選ばれる式群の少なくとも1種以上から成る)

- 5 で表わされる芳香族ジアミン化合物とを、下記式(1)および(2)

$$0.95 \leq a / (b + c) \leq 1.05 \quad \dots (1)$$

$$0.01 \leq c / (b + c) \leq 0.70 \quad \dots (2)$$

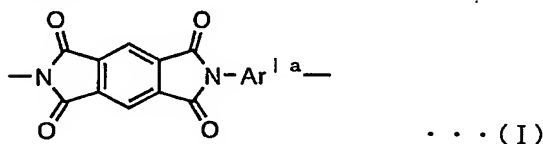
[ここでaは無水ピロメリット酸のモル数、bは上記式(III)で表わされる芳香族ジアミン化合物のモル数、cは上記式(IV)で表わされる芳香族ジアミン化合物のモル数を表わす。]

- 10 を同時に満足する割合で溶媒中にて反応せしめてポリアミック酸溶液を得る、
 工程2：得られたポリアミック酸溶液と脱水剤とを反応せしめ、ポリアミック酸の少なくとも一部がポリイソイミドに変換されたゲルフィルムを形成する、
 工程3：得られたゲルフィルムを二軸延伸する、
 15 工程4：得られた2軸延伸フィルムを熱処理する、
 とからなることを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法によって達成される。

発明の好ましい実施態様

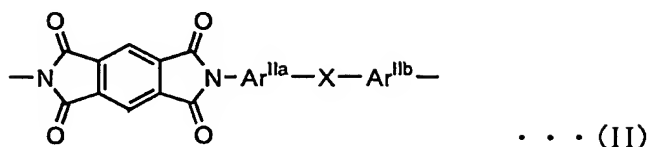
本発明のポリイミドフィルムについて先ず説明する。

- 20 本発明のポリイミドフィルムは30モル%以上99モル%以下の下記式(I)の構成単位と、



[Ar^{I a}は非反応性の置換基を含んでいてもよい1,4-フェニレン基である。]

- 25 1モル%以上70モル%以下の割合の下記式(II)の構成単位



(Ar^{IIa}およびAr^{IIb}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでもよい炭素数6以上20以下の芳香族基であり、上記構成単位(II)中のXが下記式(II-i)、



下記式(II-ii)、

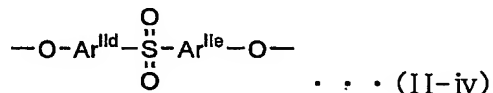


[Ar^{IIc}は非反応性の置換基を含んでもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

10 下記式(II-iii)、



および下記式(II-iv)



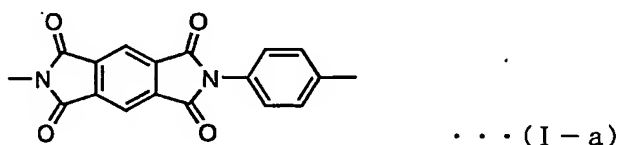
[Ar^{IId}およびAr^{IIe}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

より選ばれる式群の少なくとも1種以上から成る)

とからなるポリイミドフィルムであって、面内にヤング率が3 GPa以上である直交する二方向が存在し、72%RH、25℃における吸湿率が3.3wt%以下であることを特徴とするポリイミドフィルムである。

20 ここで、上記式(I)中のAr^{Ia}は非反応性の置換基を含んでもよい1,4-フェニレン基であるが、非反応性置換基としては、例えばメチル基等の炭素数1~6のアルキル基やメトキシ基などの炭素数1~6のアルコキシ基や塩素、フッ素等のハロゲン基などを例示することが出来る。上記式Ar^{Ia}の好ましい例としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、2-クロロ-1,4

- ーフェニレン基、2-メチルー1, 4-フェニレン基、2, 5-ジクロロー1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメチルー1, 4-フェニレン基、2-クロロー5-メチルー1, 4-フェニレン基、2-メトキシ-1, 4-フェニレン基などを例示することができる。より好ましい例としては1, 4-フェニレンが挙げられ
- 5 る。即ち特に好ましい構成単位 (I) としては実質的に、下記式 (I-a)

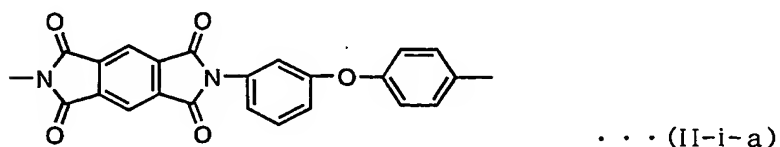


が例示される。また構成単位 (I) は2種以上を併用することも出来る。

- また、上記構成単位 (II) 中の Ar^{IIa} および Ar^{IIb} はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。芳香
- 10 族基としてはフェニレン、ナフチレン、ビフェニレンなどが挙げられる。また芳香族基は、水素の一部または全部が非反応性置換基で置換されていても良い。該非反応性置換基としては、例えばメチル基等の炭素数1~6のアルキル基やメトキシ基などの炭素数1~6のアルコキシル基や塩素、フッ素等のハロゲン基などを有していても良い。上記構成単位式 (II) 中の Ar^{IIa} および Ar^{IIb} の好まし
- 15 い例としては、1, 4-フェニレン及び/又は1, 3-フェニレンを例示することができる。

上記構成単位 (II) 中のXは、上記群 (II-i)、(II-ii)、(II-iii) 及び (II-iv) よりなる群から選ばれる少なくとも1種以上から成る。

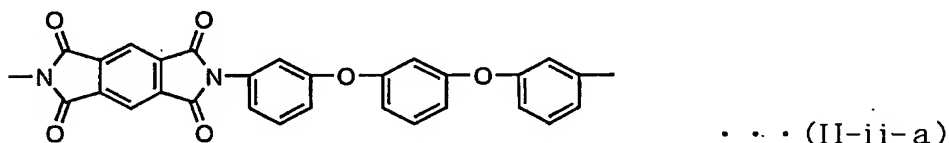
- Xが上記群中の式 (II-i) である場合、特に好ましい例としては、上記構成単位 (II) 中の Ar^{IIa} および Ar^{IIb} が1, 4-フェニレンと1, 3-フェニレンとの組み合わせから成るものを例示することが出来る。即ち上記構成単位 (II) の特に好ましい例としては、下記式 (II-i-a)
- 20



を挙げることができる。この時、上記式 (II-i-a) におけるジアミン成分は非

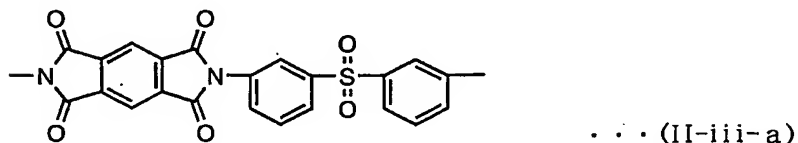
対称構造であるが、実質的には立体規則性があっても無くてもよく、立体規則性
が無いものが好ましい。

- Xが上記式群中の式 (II-ii) の場合、式 (II-ii) 中の Ar^{IIc} は、上記構成単位 (II) 中の Ar^{IIa} および Ar^{IIb} とは独立に、非反応性の置換基を含んでいて
- 5 もよい炭素数 6 以上 20 以下の芳香族基である。芳香族基としてはフェニレン、ナフチレン、ビフェニレンなどが挙げられる。また芳香族基は、水素の一部または全部が非反応性置換基で置換されていても良い。該非反応性置換基としては、例えばメチル基等の炭素数 1～6 のアルキル基やメトキシ基などの炭素数 1～6 のアルコキシル基や塩素、フッ素等のハロゲン基などを有していても良い。上記
- 10 Ar^{IIc} の好ましい例としては、1, 4-フェニレン及び／又は 1, 3-フェニレンを例示することができる。特に好ましい例としては 1, 3-フェニレンを挙げられる。更に、この場合、上記構成単位 (II) 中の Ar^{IIa} および Ar^{IIb} の好ましい例も 1, 4-フェニレン及び／又は 1, 3-フェニレンを例示することができ、特に好ましい例として 1, 3-フェニレンを挙げることができる。従って、
- 15 特に好ましい構成単位 (II) の例としては下記式 (II-ii-a)



を挙げることができる。

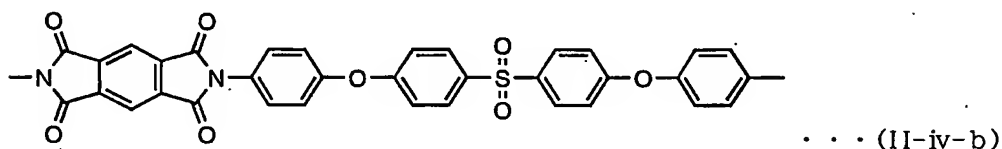
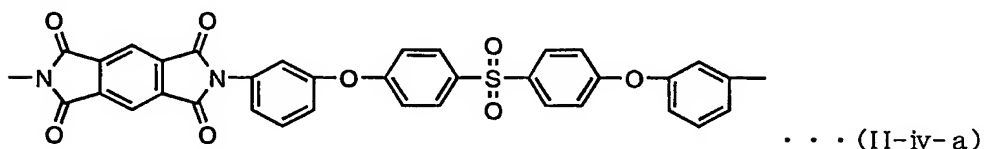
- Xが上記式群中の式 (II-iii) の場合、特に好ましい例としては、上記構成単位 (II) 中の Ar^{IIa} および Ar^{IIb} が 1, 3-フェニレンから成るものを例示
- 20 ることが出来る。即ち上記構成単位式 (II) の特に好ましい例としては、下記式 (II-iii-a)



を挙げることができる。

Xが上記式群中の式 (II-iv) の場合、式 (II-iv) 中の Ar^{IIe} および Ar^{IIe} は、

- それぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数 6 以上 20 以下の芳香族基である。芳香族基としてはフェニレン、ナフチレン、ビフェニレンなどが挙げられる。また芳香族基は、水素の一部または全部が非反応性置換基で置換されていても良い。該非反応性置換基としては、例えばメチル基等の炭素数 1 ～ 6 のアルキル基やメトキシ基などの炭素数 1 ～ 6 のアルコキシル基や塩素、フッ素等のハロゲン基などを有していても良い。上記 Ar^{IIa} および Ar^{IIe} の好ましい例としては、1, 4-フェニレン及び／又は 1, 3-フェニレンを例示することができる。特に好ましい例としては 1, 4-フェニレンを挙げられる。更に、この場合、上記構成単位 (II) 中の Ar^{IIa} および Ar^{IIb} の好ましい例も 1, 4-フェニレン及び／又は 1, 3-フェニレンを例示することができる。従って、特に好ましい構成単位 (II) の例としては下記式 (II-iv-a) 及び／又は (II-iv-b)



- を挙げることができる。このうち特に好ましい例として上記式 (II-iv-a) を挙げることができる。

- 構成単位 (II) 中の X が上記式 (II-i) で表され、構成単位 (I) が 40 ～ 70 モル％であり、構成単位 (II) が 30 ～ 60 モル％であることが好ましい。この構成とすることにより、十分なヤング率が達成され、かつ耐湿熱性に優れたポリイミドフィルムが得られる。

得られるポリイミドフィルムの弾性率は 2 方向で 3 GPa 以上、更に 6 GPa 以上であることが好ましい。

構成単位 (II) 中の X が (II-ii)、(II-iii)、および (II-iv) より選ばれる式群の少なくとも 1 種以上で表され、構成単位 (I) が 60 ～ 90 モル％であり、

構成単位 (II) が 10～40 モル%であることが好ましい。

更に、本発明の検討からポリイミド中のイミド基濃度が、十分なヤング率と優れた耐湿熱性を併せ持つポリイミドフィルムを得る為の重要な要因のひとつであることが明らかとなった。より具体的には、十分なヤング率と優れた耐湿熱性を併せ持つポリイミドフィルムの好ましい組成としては、イミド基濃度 [imide]

5 [imide] が 5.7～6.2 eq/kg を満足する組成とすることが好ましい。更に好ましくは 5.8～6.1 eq/kg であり、5.85～6.05 eq/kg であることが特に好ましい。ここでいうイミド基濃度とはポリイミド 1 kg 中に存在するイミド基の当量を表わす値である。

- 10 この構成とすることにより、十分なヤング率が達成され、かつ耐湿熱性に優れたポリイミドフィルムが得られる。

本発明のポリイミドフィルムは、ヤング率がこれまでにない高い値であり、そのバランスに優れるという実用的に優れた特性を有する。即ち、面内にヤング率が 3 GPa 以上である直交する二方向が存在する。ヤング率が 3 GPa 未満では、特に薄膜化した場合、剛性が不十分となり、工程搬送性に劣るものとなる場合がある。得られるポリイミドフィルムの弾性率は 2 方向で 3 GPa 以上、更に 6 GPa 以上であることが好ましい。

15

本発明のポリイミドフィルムは 72% RH、25℃における吸湿率が 3.3 wt% 以下である。3.3 wt% 以上の場合、ポリイミドフィルムを高温加熱処理すると分解したり、水分の急激な膨張による発泡現象が起こることがあり、好ましくない。より好ましくは、3.1 wt% 以下であり、更に好ましくは 2.9 wt% 以下である。

20

本発明のポリイミドフィルムは、一方向における引張り強度が 150 MPa 以上であることが好ましい。更に好ましくは、180 MPa 以上であり、特に好ましくは、200 MPa 以上である。

25

本発明のポリイミドフィルムは、一方向における引張り破断伸度が 3% 以上であることが好ましい。より好ましくは 5% 以上であり、更に好ましくは 10% 以上である。

本発明におけるポリイミドフィルムのポリイミドのイミド基分率は95%以上が好ましい。イミド基分率が95%未満ではポリイミドフィルムの耐加水分解性が低下し、好ましくない。

イミド基分率とはポリイミドフィルム中に含有するアミック酸基由来の窒素原子とイミド基由来の窒素原子との合計に対するイミド基由来の窒素原子の割合(モル%)をいう。

本発明者らは、剛直な構造を有する芳香族ポリイミドを高度に延伸し、分子配向させる技術を検討した結果、上記構成単位(I)に対し、構成単位(II)を特定量共重合させた前駆体アミド酸を特定の方法で化学処理することによって調製されたゲル体が室温付近の低温で高い延伸性を有することから、このゲル体を膨潤状態で延伸後熱処理することでヤング率に優れ、面内の機械的性質のバランスがとれ、且つ吸湿率の改善されたポリイミドフィルムが得られることを見出した。

本発明のポリイミドフィルムのポリイミドのイミド基分率は95%以上が好ましい。イミド基分率が95%未満ではポリイミドフィルムの耐加水分解性が低下する。なお、イミド基分率は実施例において定義されている。

本発明のポリイミドフィルムはこれまでにない高いヤング率と、ヤング率のフィルム面内におけるバランスに優れるという実用的に優れた特性を有する。すなわちヤング率がいずれも3 GPaを超える直交する2方向がフィルム面内に存在する。好ましくはヤング率が6 GPaを超える直交する二方向がフィルム面内に存在する。

本発明のポリイミドフィルムは一方向における引張り強度が150 MPa以上であることが好ましい。一方向における引張り強度が300 MPa以上であることがさらに好ましく、400 MPa以上であることが特に好ましい。

次に、本発明のポリイミドフィルムを製造する方法を詳述する。

本発明の製造法は下記の工程(1)～(4)からなる。

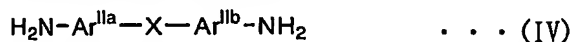
工程1: (A) 無水ピロメリット酸、(B) 下記式(III)



[Ar^{Ia}は非反応性の置換基を含んでもよい1,4-フェニレン基である。]

]

で表わされる芳香族ジアミン化合物、及び (C) 下記式 (IV)



(Ar^{IIa}およびAr^{IIb}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよ

5 い炭素数6以上20以下の芳香族基であり、Xが下記式 (IV-i)、



下記式 (IV-ii)、



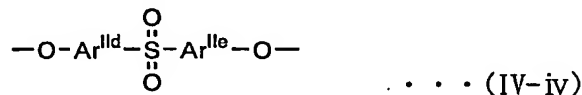
[Ar^{IIc}は非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香

10 族基である。]

下記式 (IV-iii)、



および下記式 (IV-iv)、



15 [Ar^{IIId}およびAr^{IIe}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

より選ばれる式群の少なくとも1種以上から成る)

で表わされる芳香族ジアミン化合物とを、下記式 (1) および (2)

$$0.95 \leq a / (b + c) \leq 1.05 \quad \dots (1)$$

$$20 \quad 0.01 \leq c / (b + c) \leq 0.70 \quad \dots (2)$$

[ここでaは無水ピロメリット酸のモル数、bは上記式 (III) で表わされる芳香族ジアミン化合物のモル数、cは上記式 (IV) で表わされる芳香族ジアミン化合物のモル数を表わす。]

を同時に満足する割合で溶媒中にて反応せしめてポリアミック酸溶液を得る、

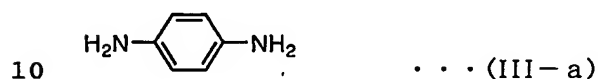
25 工程2：得られたポリアミック酸溶液と脱水剤とを反応せしめ、ポリアミック酸の少なくとも一部がポリイソイミドに変換されたゲルフィルムを形成する、

工程 3 : 得られたゲルフィルムを二軸延伸する、

工程 4 : 得られた 2 軸延伸フィルムを熱処理する、

工程 1 では、ポリアミック酸の溶液重合により、ポリアミック酸溶液が調整される。ポリアミック酸の重合方法としては、従来公知の方法を用いることができる。

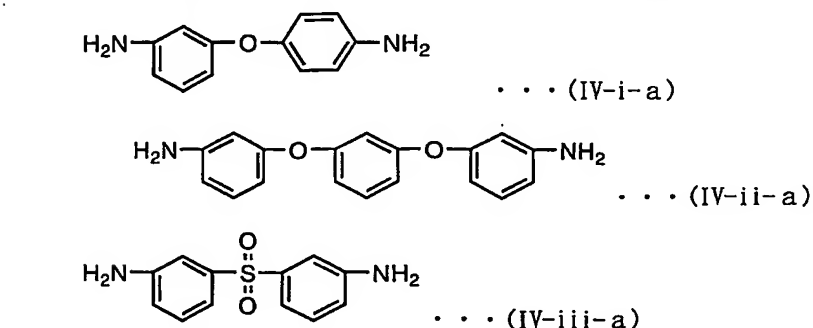
ここで、上記式 (III) 中の Ar^{Ia} は、非反応性の置換基を含んでいてもよい 1, 4-フェニレン基である。即ち、前述の構成単位 (I) 中のものと同じである。従って上記式 (III) で表わされる芳香族ジアミン化合物として特に好ましいものは、下記式 (III-a)



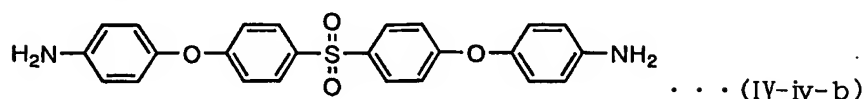
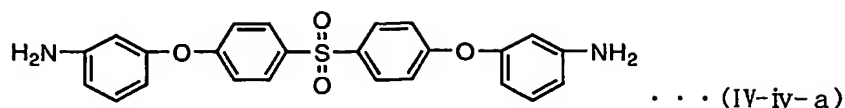
で表わされる化合物を例示できる。上記式 (III) で表わされる芳香族ジアミン化合物は 2 種以上を併用することもできる。

また、上記式 (IV) 中の Ar^{IIa} 及び Ar^{IIb} はそれぞれ独立に、非反応性の置換基やエーテル結合を含んでいてもよい炭素数 6 以上 20 以下の芳香族基である。

15 即ち、前述の構成単位 (II) 中のものと同じである。更に上記式 (IV) 中の X は、上記式群 (IV-i)、(IV-ii)、(IV-iii) 及び (IV-iv) より成る式群から選ばれる少なくとも 1 種以上から成る。従って、実質的にはそれぞれ、上記構成単位 (II) 中の式 (II-i)、(II-ii)、(II-iii)、(II-iv) と同じである。従って上記式 (IV) で表わされる芳香族ジアミン化合物として、特に好ましいものは、下記式 (IV-i-a)、(IV-ii-a)、(IV-iii-a)、(IV-iv-a) および (IV-iv-b)



15



で表わされる化合物を例示できる。以下上記式 (IV-i-a)、(IV-ii-a)、(IV-iv-

- 5 a) および (IV-iv-b) で表わされる芳香族ジアミン化合物をそれぞれ 3, 4'-DAPE、APB、BAPS-M および BAPS と略称する。また、上記式 (IV) で表わされる芳香族ジアミン化合物は 2 種以上を併用することもできる。

特に好ましい構成単位としては (IV-i-a) の 3, 4'-DAPE が例示される。

- 10 上記式 (1) 及び (2) 中の a は無水ピロメリット酸のモル数、b は上記式 (III) で表わされる芳香族ジアミンのモル数、c は上記式 (IV) で表わされる芳香族ジアミン化合物のモル数を表わす。a / (b + c) の値が 0.95 未満または 1.05 より大きい値の場合、得られるポリアミック酸の重合度が低く、製膜が困難となる。好ましくは 0.97 以上 1.03 未満である。

- 15 c / (b + c) の値は 0.01 以上 0.7 以下である。上記式 (IV) で表わされる芳香族ジアミン化合物が上記式 (IV-i-a) のとき、c / (b + c) の値は 0.3 以上 0.6 以下であることが好ましい。

芳香族ジアミン化合物が (IV-ii-a)、(IV-iii-a)、(IV-iv-a) および (IV-iv-b) のとき、c / (b + c) の値は、0.1 以上 0.4 以下であることが好ましい。

- 20 更に、先にポリイミドの組成においても述べたが、本発明の検討からポリイミド中のイミド基濃度が、十分なヤング率と優れた耐湿熱性を併せ持つポリイミドフィルムを得る為の重要な要因のひとつであることが明らかとなった。より具体的には、芳香族テトラカルボン酸二無水物および芳香族ジアミン化合物の仕込み比としては、得られるポリイミドフィルムのポリイミド中のイミド基濃度 [imide]
- 25 [imide] が 5.7 ~ 6.2 eq/kg を満足するような割合の仕込み比であることが好ましい。更に好ましくは 5.8 ~ 6.1 eq/kg であり、5.85 ~

6. 0.5 eq/kg を満足するような割合の仕込み比であることが特に好ましい。ここでいうイミド基濃度とはポリイミド 1 kg 中に存在するイミド基の当量を表わす値である。

- 各原料 (A)、(B)、(C) の仕込み方法については特に限定はなく、添加順序
5 や添加方法は従来既存のいずれの方法でもよい。好ましくは、ジアミン成分である (B) 及び (C) を先ず溶媒に溶解し、次いで所望の反応温度にて (A) を添加し、重合させる。(A) の添加は 1 段で規定量添加しても、複数回に分割して、添加してもよい。特に反応熱による反応温度制御が困難な場合は、複数回に分割することが好ましい。
- 10 該ポリアミック酸の重合時の反応温度は -20°C 以上 80°C 以下が好ましい。 -20°C 未満の場合、十分な反応速度が得られず、好ましくない。また、 80°C より高いと、部分的にイミド化が起きたり、副反応が発生したりする為、安定してポリアミック酸が得られなくなる場合がある。このましくは -10°C 以上 70°C 以下であり、更に好ましくは、 0°C 以上 50°C 以下である。
- 15 反応溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン (以下 NMP と略す)、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチルイミダゾリジノンよりなる群から選ばれる少なくとも一種からなる溶媒が挙げられる。好ましくは、NMP 及び/又は N,N-ジメチルアセトアミドであり、より好ましくは NMP である。
- 20 該ポリアミック酸溶液の濃度は 0.1 wt % 以上 30 wt % 以下が好ましい。0.1 wt % 未満の場合、十分に重合を進めることが困難であり、フィルムを製膜するのに、十分な粘度の溶液が得られなくなることがある。30 wt % より濃い濃度の場合、逆に高粘度となり、製膜製に劣る溶液となる場合がある。好ましくは 1 wt % 以上 25 wt % 以下であり、更に好ましくは、1.5 wt % 以上 2
25 0 wt % 以下である。また、ポリアミック酸の重合途中及び/又は重合終了時に溶媒で希釈し、最終的に得られるポリアミック酸溶液の濃度を調整することも出来る。

本発明の工程 1 は低温度条件で行われることが好ましい。例えば、窒素、アル

ゴンといった低温度不活性ガス雰囲気下や、乾燥空気雰囲気下が好ましい。また、工程 1 において用いられる原料や溶媒も出来るだけ乾燥させたものを用いることが好ましい。

該ポリアミック酸溶液中のポリアミック酸の末端は封止されることが好ましい。

- 5 末端封止剤を用いて封止する場合、その末端封止剤としては、例えば、酸無水物成分としては、無水フタル酸およびその置換体、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびその置換体、無水コハク酸およびその置換体、アミン成分としてはアニリン及びその置換体が好ましい例として挙げられる。この中でも、無水フタル酸およびその置換体及び／又はアニリン及びその置換体が特に好ましい例として挙げるこ
10 とが出来る。また末端封止剤の添加タイミングは特に限定されず、ポリアミック酸の重合原料仕込み時、重合途中、重合終了時のいずれに添加しても良い。添加量は実質的重合が停止し且つポリアミック酸溶液の粘度が安定する為に必要な量でよく、簡単な実験をすることで、好適な添加量を判断することができる。

- 工程 2 では、得られたポリアミック酸溶液と脱水剤とを反応せしめ、ポリアミ
15 ック酸の少なくとも一部がポリイソイミドに変換されたゲルフィルムを形成する。より詳細には工程 1 で調製したポリアミック酸溶液にさらに脱水剤として無水酢酸および有機アミンを添加してなるポリアミック酸組成物を、支持体上に流延して、これに加温・加熱処理を施すことより脱水反応せしめポリアミック酸の少なくとも一部がポリイミドもしくはポリイソイミドに変換されたゲルフィルムを形
20 成する（方法 1）。あるいは上記工程（1）で調製したポリアミック酸溶液を支持体上に流延してフィルムを得て、得られたフィルムを工程 1 と同種の溶媒と脱水剤である無水酢酸および有機アミンとからなるイソイミド化溶液中に、該支持体と一緒に浸漬してポリアミック酸の少なくとも一部がポリイソイミドに変換されたゲル状フィルムを形成する（方法 2）。そこで具体的方法 2 つについて説明
25 する。

脱水剤との反応によるゲルフィルムを得るための方法 1 としては、より具体的には、上記工程（1）で調整したポリアミック酸溶液に先ず、有機アミンを添加混合する。有機アミン化合物としては、用いられる有機アミンは無水酢酸とポ

リアミック酸の反応触媒として働くものであり、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチレンジアミンといった三級脂肪族アミン；N，N-ジメチルアニリン、1，8-ビス（N，N-ジメチルアミノ）ナフタレンの如き芳香族アミン、ピリジンおよびその誘導体、ピコリンおよびその誘導体、ルチジン、キノリン、イソキノリン、1，8-ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデセン、N，N-ジメチルアミノピリジンの如き複素環式化合物を用いることができる。このなかで経済性からはピリジンおよびピコリンが好ましい。またトリエチレンジアミンおよびN，N-ジメチルアミノピリジンは無水酢酸との組み合わせにおいて極めて高いイミド基分率が実現可能であり、水に対する耐性の高いゲルフィルムを与えることから好ましく用いられる。有機アミン化合物の添加量は、ポリアミック酸繰返し単位1モルに対し、0．1～20モルの範囲である。0．1モル未満の場合、十分な添加効果が得られない。また20モルより多いと得られる組成物の粘度が低下し好ましくない。より好ましくは0．5～10モルの範囲である。ポリアミック酸溶液と有機アミンとの混合温度は-30～30℃の範囲であることが好ましい。混合温度が30℃より高い場合、ポリアミック酸が粘度安定性に欠ける為、好ましくない。-30℃未満である場合は、ポリアミド溶液の粘度が著しく高く混合することが困難となる場合がある。より好ましくは、-25～10℃の範囲である。また、この時、必要に応じて、有機アミン化合物の揮発を抑制する為、酢酸を更に添加してもよい。酢酸を添加する場合、有機アミン化合物と酢酸の添加方法や順序は限定しないが、予め、有機アミン化合物と酢酸との塩を形成せしめて添加する方法が好ましい。酢酸の量は特に限定しないが、有機アミン化合物1モルに対し、酢酸4モル以下である。好ましくは2モル以下である。次に得られた溶液に無水酢酸を混合する。無水酢酸量は、ポリアミック酸繰返し単位の1モルに対して0．1～20モルの割合で用いられることが好ましい。0．1モル未満では反応が不十分となり、得られるゲルフィルムが脆いものとなる。20モルより多いと、粘度低下を起こしたり、溶解性低下によるゲルフィルムの失透が生じることがある。好ましくは0．5～10モルである。無水酢酸の混合温度は、-30

～30℃の範囲で行なわれるのが好ましい。混合温度が30℃より高い場合、ポリアミック酸が粘度安定性に欠ける為、好ましくない。－30℃未満である場合は、ポリアミド溶液の粘度が著しく高く混合することが困難となる場合がある。

より好ましくは、－25～10℃の範囲である。これら、有機アミン化合物や無水酢酸の混練には、従来公知の何れの方法を用いることもできる。例えば、連続式混練の場合、ニーダーやエクストルuder、スタティックミキサー、バンバリーミキサーなどを用いる方法が例示される。また、バッチ式混練の場合攪拌機を備えた容器にて混練することもできる。上記の如くポリアミック酸溶液に添加混練される有機アミン化合物及び無水酢酸は、そのまま添加しても、N，N－ジメチルアセトアミドに希釈して添加してもよい。

また工程（2）における方法2としては、上記工程（1）で調製したポリアミック酸溶液を支持体上に流延してフィルムを得て、得られたフィルムを工程1と同種の溶媒と脱水剤である無水酢酸および有機アミンとからなるイソイミド化溶液中に、該支持体と一緒に浸漬してポリアミック酸の少なくとも一部がポリイミドに変換されたゲル状フィルムを形成する。

ポリアミック酸溶液を支持体上に流延するには、一般に知られている湿式ならびに乾湿式成形方法等のいかなる製膜方法を用いてもよい。この製膜方法としてはダイ押し出しによる工法、アプリケーションを用いたキャストイング、コーターを用いる方法などが例示される。ポリアミック酸の流延に際して支持体として金属性のベルト、キャストイングドラムなどを用いることができる。またポリエステルやポリプロピレンのような有機高分子フィルム上に流延しそのまま縮合剤溶液に導入することもできる。これらの工程は低湿度雰囲気下で行うことが好ましい。

用いられる有機アミン化合物は無水酢酸とポリアミック酸の反応触媒として働くものであり、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチレンジアミンといった三級脂肪族アミン；N，N－ジメチルアニリン、1，8－ビス（N，N－ジメチルアミノ）ナフタレンの如き芳香族アミン、ピリジンおよびその誘導体、ピコリンおよびその誘

導体、ルチジン、キノリン、イソキノリン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン、N, N-ジメチルアミノピリジンの如き複素環式化合物を用いることができる。このなかで経済性からはピリジンおよびピコリンが好ましい。またトリエチレンジアミンおよびN, N-ジメチルアミノピリジンは無水酢酸と

5 の組合せにおいて、極めて高いイミド基分率が実現可能であり、水に対する耐性の高いゲルフィルムを与えることから好ましく用いられる。この際有機アミン化合物の無水酢酸に対する量としては特に既定するものではないが、0. 5 モル%以上より好ましくは1. 0 モル%以上である。

混合溶液中の無水酢酸の濃度は特定するものではないが、反応を十分に進行させるためには、好ましくは0. 5 重量%以上99重量%以下である。さらに好ましくは30重量%以上99重量%である。また反応温度は、特に規定するものではないが、混合溶液中の凝固点以上、沸点以下の温度を用いることができる。

10

第2製造法は、この工程(2)においてポリアミック酸を溶解しうる溶媒中で無水酢酸とポリアミック酸を有機アミン化合物の触媒存在下に反応させることで、均質かつ高度に膨潤した延伸性に富む未延伸ゲルフィルムを得るところに最大の

15 特徴の1つを有するといえる。

この工程(2)において、ポリアミック酸の少なくとも1部がポリイソイミドに変換されたゲル状フィルムが形成される。ゲル状フィルムのイソイミド基分率が90%以上であるとき高い延伸倍率が得られ好ましい。

方法2としては用いられる有機アミンは無水酢酸とポリアミック酸の反応触媒として働くものであり、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチレンジアミンといった三級脂肪族アミン; N, N-ジメチルアニリン、1, 8-ビス(N, N-ジメチルアミノ)ナフタレンの如き芳香族アミン、ピリジンおよびその誘導体、ピコリンおよびその誘導体、ルチジン、キノリン、イソキノリン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン、N, N-ジメチルアミノピリジンの如き複素環式化合物を用いることができる。このなかで経済性からはピリジンおよびピコリンが好ましい。またトリエチレンジアミンおよびN, N-ジメチルアミノピリジンは無

20

25

水酢酸との組み合わせにおいて、極めて高いイミド基分率の実現可能であり、水に対する耐性の高いゲルフィルムを与えることから好ましく用いられる。この際、有機アミンの無水酢酸に対する量としては特に既定するものではないが、0.5モル%以上より好ましくは10モル%以上、更に好ましくは、50モル%である。

- 5 また、溶液中の無水酢酸の濃度は特定するものではないが、反応を十分に進行させるためには、好ましくは0.5重量%以上99重量%以下である。さらに好ましくは30重量%以上99重量%である。また、反応温度は、特に規定するものではないが、混合溶液中の凝固点以上、沸点以下の温度を用いることができる。

- このポリアミック酸溶液の製膜方法としてはダイ押し出しによる工法、アプリケーションケーターを用いたキャストイング、コーターを用いる方法などが例示される。ポリアミック酸の流延に際して支持体として金属性のベルト、キャストイングドラムなどを用いることができる。またポリエステルやポリプロピレンのような有機高分子フィルム上に流延しそのまま脱水剤溶液に導入することもできる。

- これらの工程(2)は、低湿度雰囲気下で行うことが好ましい。この工程(2)においてポリアミック酸を脱水剤と反応させることで、均質かつ高度に膨潤した延伸性に富む未延伸ゲルフィルムを得ることができる。

- この工程(2)において、ポリアミック酸の少なくとも1部がポリイソイミドに変換されたゲル状フィルムが形成される。ゲルフィルムのイソイミド基分率が2%以上であるとき高い延伸倍率が得られ好ましい。より好ましくはイソイミド基分率が3%以上であり、更に好ましくは、10%以上である。このようにして工程(2)において、均質かつ高度に膨潤した延伸安定性に富む未延伸ゲルフィルムを得るところに最大の特徴の1つを有すると言える。このゲルフィルムのイソイミド基分率とイミド基分率との詳細な算出方法は後述するが、赤外吸収スペクトルから容易に算出することが出来る。

- 25 支持体上に流延してフィルムを形成するには、一般に知られている湿式並びに乾式成形方法等いかなる製膜方法を用いてもよい。この製膜方法としては、ダイ押し出しによる工法、アプリケーションケーターを用いたキャストイング、コーターを用いる方法などが例示される。ポリアミック酸の流延に際して支持体として用いられるも

のとしては、金属製ベルト、キャストリングドラムなどを用いることができる。
またポリエステルやポリプロピレンのような有機高分子フィルムを支持体として
用いることも出来る。

有機アミンとしてはトリメチルアミン、トリエチルアミンピリジン、トリブチ
5 ルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリエチレンジアミンといった三級脂
肪族アミン、N, N-ジメチルアニリン、1, 8-ビス (N, N-ジメチルアミ
ノ) ナフタレンの如き芳香族アミン、ピリジンおよび4- (N, N-ジメチル)
アミノピリジンなどのピリジン誘導体、ピコリン及びその誘導体が挙げられる。
これらのうち、ピリジン、トリエチレンジアミン、ピコリン、4- (N, N-ジ
10 メチル) アミノピリジンが好ましく用いることができ、更にこの中でもピリジン、
トリエチレンジアミンが特に好ましく用いることが出来る。

イミド/イソイミド化剤の使用量およびその溶液の濃度は、特に限定されるも
のではない。2つの方法において、目的とするアミド酸を十分にイミド/イソイ
ミドに化学反応せしめるに必要な量があればよく、これらの量は、反応時間・温
15 度・ポリアミック酸濃度・流延厚みなどの諸条件により最適な条件が異なる。

また、得られたゲルフィルム中のイミド/イソイミドの比率は特に限定はない。
イミド化剤の種類によりこの比率は大きく異なる。

上記のごとく工程2にて得られたゲルフィルムは、均質かつ高度に膨潤した延
伸性に優れたゲルフィルムとなる。このような延伸性に優れたゲルフィルムを得
20 ることは、本発明の特筆すべき特徴の一つであり、後の工程により、高度に配向
したポリイミドフィルムを得るために不可欠なものである。

更に、工程2におけるゲルフィルムは、そのポリマー成分のイソイミド基分率
とイミド基分率との合計が60%以下であることが好ましい。合計の値が60%
以上である場合、後の工程3における延伸による配向効果が不十分であったり、
25 後の工程4にて劣化などが起こり、機械的物性が低下する場合がある。より好ま
しくは、合計の値が80%以上である。このゲルフィルムのイソイミド基分率と
イミド基分率との合計の詳細な算出方法は後述するが、赤外吸収スペクトルから
容易に算出することが出来る。

本発明における上記の工程 2 は低湿度雰囲気下で行うことが望ましい。窒素、アルゴンといった不活性ガス雰囲気下や乾燥空気中で行うことが好ましく、この中でも、工業的な生産コストなどの観点から乾燥空気が最も好ましい。

- また、該ゲルフィルムは洗浄によりイミド化触媒・洗浄溶剤以外の他の有機溶剤などを除去したものを含む。洗浄方法や温度・時間は特に限定するものではないが、例えば、工程 1 にて溶媒として例示されたものや、トルエンや他のアルキルベンゼン類といった芳香族炭化水素、イソプロピルアルコールをはじめとする脂肪族アルコール類や高級アルコール類、ベンジルアルコールやその他エステル系有機溶剤、ケトン系有機溶剤などが挙げられ、該ゲルフィルムをこれら有機溶剤に浸漬し洗浄することが可能である。特に、ジシクロヘキシルカルボジイミドを用いて得られたゲルフィルムの場合、ゲルフィルム中にイソイミド基が多く、後の工程において効率的に延伸配向効果を得るためには、トルエンなどで十分洗浄することが好ましい。一方、脂肪族酸無水物および有機アミンを用いて得られたゲルフィルムの場合、比較的、ゲルフィルム中にイミド基が多いため、ポリアミック酸重合溶媒と同じ有機溶剤を用いて洗浄することが好ましい。また、ゲルフィルムの洗浄の時期は、ゲルフィルムが支持体上にあるままでもよいが、工程 2 に留まるものではなく、例えば、工程 3 以降である支持体から分離した後でも、更には、延伸処理した後でもよく、それぞれの時期に複数回に分けて行ってもよい。
- 工程 3 では、工程 2 で得られたゲルフィルムを支持体から分離した後、二軸延伸を行う。延伸は、縦横それぞれの方向に 1.03～10.0 倍の倍率で行うことができる。好ましくは 1.05～8.00 倍であり、さらに好ましくは 1.10～6.00 倍である。延伸温度は特に限定するものではないが、例えば -10～100℃ が好ましい例として挙げられる。より好ましくは、-5～90℃ であり、更に好ましくは、0℃～80℃ である。なお、延伸は逐次延伸方法、同時二軸延伸方法のいずれの方法を用いてもよく、更には、溶剤中、空気中、不活性雰囲気中のいずれの雰囲気において行ってもよい。特に好ましくは、空気中で行うことが好ましい例として挙げることができる。

工程 3 において二軸延伸に供するゲルフィルムは 200~10000% の膨潤度を持つことが好ましい。200% より低いと、十分な延伸性が得られない場合がある。一方、10000% より高いと十分な自己支持性が得られず延伸工程に供することが事実上困難となる場合がある。より好ましくは、膨潤度は 250~9000% であり、更に好ましくは、300~8000% である。

最後に、工程 4 では、工程 3 により得られた 2 軸延伸フィルムを熱処理し、二軸配向ポリイミドフィルムを形成する。熱処理方法としては、熱風加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱の他、熱板、ホットロールを用いた接触による加熱などが例示できる。この際、段階的に温度を上げることで、溶媒除去乾燥、イミド化および／またはイソイミドをイミドへの転移反応を進行させることが好ましい。

この熱処理は定長乃至緊張下において行うことができる。また、熱処理温度は開始温度は、特に限定されるものではないが、最高温度としては、250~650℃ の温度で熱処理することが好ましい。多段階で徐々に昇温及び／又は降温せしめながら実施することもできる。いずれにおいても、該熱処理により、配向緩和を抑制したまま、95% を超えるイミド化率のポリイミドフィルムを実現し得る。250℃ 未満の熱処理では 95% を超えるイミド化率を達成するのが困難であったり、95% を超えるイミド化率を達成するのに、長時間を要する場合があり好ましくない。650℃ より高温の処理の場合、ポリイミドが熱劣化を起こす場合があり、好ましくない。好ましくは、300~600℃ であり、更に好ましくは、350~550℃ である。

上記の如くして、得られた二軸配向ポリイミドフィルムは分子鎖がフィルム面に強く配向し、面内のバランスに優れた高ヤング率ポリイミドフィルムとなり面内の直交する二方向に測定したヤング率の値が 3 Gpa、さらに好ましくは 6 Gpa を超え、かつ延伸配向により特殊な微細構造が形成されることにより強度の改善されたフィルムである。このような高ヤング率ポリイミドフィルムは剛性の高さから厚みが 10 μm 以下の薄いフィルムであっても電子用途、例えば銅薄が積層された電気配線板の支持体などに好適に用いることができる。また金属配

線回路板、フレキシブル回路基板、TAB（テープオートメイテッドボンディング）用テープ、LOC（リードオンチップ）用テープの支持体としても用いることができる。また磁気記録テープのベースフィルムとして用いることができる。

5 実施例

以下、実施例により本発明方法をさらに詳しく具体的に説明する。ただしこれらの実施例は本発明の範囲を何ら限定するものではない。

尚、ポリアミック酸の還元粘度は1wt%塩化リチウム/NMP溶液を溶解液として用いて、ポリマー濃度0.05wt%にて、温度0℃にて測定したものである。

また、膨潤度（wt/wt%）は膨潤した状態の重量（Ww）と乾燥した状態の重量（Wd）とから下記式（3）

$$\text{膨潤度 (wt/wt\%)} = (Ww/Wd - 1) \times 100 \quad \dots (3)$$

により算出した。

また、引張強度、破断伸度およびヤング率は50mm×10mmのサンプル用い、引張り速度5mm/分にて、オリエンテックUCT-1Tにより測定を行ったものである。

イソイミド基分率およびイミド基分率は、フーリエ変換赤外分光計（Nicolet Magna 750）を用いて、透過法により測定した結果から、下記

(4)、(5)

$$\text{イソイミド基分率 (\%)} = (A_{920}/A_{1024}) / 11.3 \times 100 \quad \dots (4)$$

A_{920} : サンプルのイソイミド結合由来ピーク（920cm⁻¹）の吸収強度

A_{1024} : サンプルのベンゼン環由来ピーク（1024cm⁻¹）の吸収強度

$$\text{イミド基分率 (\%)} = (A_{720}/A_{1024}) / 5.1 \times 100 \quad \dots (5)$$

A_{720} : サンプルのイミド結合由来ピーク（720cm⁻¹）の吸収強度

A_{1024} : サンプルのベンゼン環由来ピーク（1024cm⁻¹）の吸収強度

から算出した。

プレッシャークーラー処理（PCT）：フィルムをタバイエスペック製HAS

Tチャンバー (EHS-221M) 内にて121℃、100%RH、24時間、
湿熱処理を行なった。

吸湿率は、サンプルを温度25℃、相対湿度72%RHの雰囲気下に72時間、
放置し、その重量 (W1) を測定し、次いで、該サンプルを270℃の熱風乾燥

- 5 機にて30分乾燥した後の重量 (W2) を測定し、下記の式 (6)

$$\text{吸湿率 (wt/wt\%)} = (W1/W2 - 1) \times 100 \quad \dots (6)$$

から算出した。

ポリイミドのイミド基濃度 [imide] はポリイミド1kg中に存在するイ
ミド基の当量をあらわした値であり、下記式 (7)

$$10 \quad [\text{imide}] (\text{eq/kg}) = 2000 / (\text{平均繰り返し単位分子量}) \dots (7)$$

から算出した。

比較例1

- 15 温度計、攪拌装置及び原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、脱水N
-メチル-2-ピロリドン (以下NMP) 1920gを入れ、更にp-フェニレ
ンジアミン26.52gを加え完全に溶解する。その後、氷浴にて冷却し、ジア
ミン溶液の温度を3℃とした。この冷却したジアミン溶液に無水ピロメリット酸
53.46gを添加し1時間反応させた。この時反応溶液の温度は5~20℃で
20 あった。更に該反応液を室温 (23℃) 下3時間反応させ、次いで、無水フタル
酸0.091gを添加し、1時間反応させアミン末端封止を行い、粘稠溶液とし
てポリアミック酸NMP溶液を得た。得られたポリアミック酸の還元粘度は13.
8であった。

- 得られたポリアミック酸溶液をガラス板上に厚み1.0mmのドクターブレー
25 ドを用いてキャストし、無水酢酸250ml、トリエチレンジアミン74g及び
NMP2000mlからなる30℃の脱水縮合浴に30分浸漬しイミド/イソイ
ミド化させ、支持体であるガラス板から分離し、ゲルフィルムを得た。該ゲルフ
ィルムのイミド基分率は83%であり、イソイミド基分率は3%であった。

得られたゲルフィルムをNMPに室温下、20分浸漬させ洗浄を行った後、該ゲルフィルムの両端をチャック固定し、室温下、直交する2軸方向に各方向1.05倍に10mm/secの速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は1510%であった。

- 5 延伸後のゲルフィルムを枠固定し、乾燥空気を用いた熱風乾燥機にて160℃から300℃まで多段的に昇温していき、乾燥及び熱処理を実施した。次いで、熱風循環式オープンを用いて300℃～450℃まで多段的に昇温していきポリイミドフィルムを得た。

- 得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、破断伸度及びイミド基分率を表1に示す。また該フィルムをPCT処理したところ、機械物性評価に供することが不可能なほど、著しく脆化した。該ポリイミドフィルムの[imide]は6.89eq/kgであった。
- 10

実施例1

- 15 温度計、攪拌装置及び原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、脱水NMP 2010gを入れ、更にp-フェニレンジアミン40.95g及び3,4'-DAPE（上記式(IV-i-a)で表わされる芳香族ジアミン化合物）91.77gを加え完全に溶解する。その後、氷浴にて冷却し、ジアミン溶液の温度を3℃とした。この冷却したジアミン溶液に無水ピロメリット酸181.8gを添
- 20 加し1時間反応させた。この時反応溶液の温度は5～20℃であった。更に該反応液を室温（23℃）下8時間反応させた。次いで、無水フタル酸0.247gを添加し、1時間反応させることにより、アミン末端封止を行い、粘稠溶液としてポリアミック酸NMP溶液を得た。得られたポリアミック酸NMPの濃度は13wt%であり、還元粘度は6.39であった。
- 25 得られた13wt%ポリアミック酸NMP溶液をガラス板上に厚み1.0mmのドクターブレードを用いてキャストし、無水酢酸1050ml、ピリジン450ml及びNMP1500mlからなる30℃の脱水縮合浴に30分浸漬しイミド/イソイミド化させ、支持体であるガラス板から分離し、ゲルフィルムを得た。

該ゲルフィルムのイミド基分率は82%であり、イソイミド基分率は18%であった。

得られたゲルフィルムをNMPに室温下20分浸漬させ洗浄を行った後、該ゲルフィルムの両端をチャック固定し、室温下、直交する2軸方向に各方向3.1
5 0倍に10mm/secの速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は394%であった。

延伸後のゲルフィルムを枠固定し、乾燥空気を用いた熱風乾燥機にて160℃
から300℃まで多段的に昇温していき、乾燥及び熱処理を実施した。次いで、
熱風循環式オープンを用いて300℃～450℃まで多段的に昇温していきポリ
10 イミドフィルムを得た。

得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング
率、引張強度、破断伸度及びイミド基分率を表1に示す。また、該フィルムをP
CT処理したところ、著しい劣化は認められなかった。PCT処理後のヤング率、
引張強度、破断伸度を表1に示す。

15 該ポリイミドフィルムの[imide]は5.87eq/kgであった。

実施例2

温度計、攪拌装置及び原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、脱水N
MP 1800gを入れ、更にp-フェニレンジアミン58.03g及び3,4'
20 -DAPE（上記式(IV-i-a)で表わされる芳香族ジアミン化合物）11.9
3gを加え完全に溶解する。その後、氷浴にて冷却し、ジアミン溶液の温度を
3℃とした。この冷却したジアミン溶液に無水ピロメリット酸130.0gを添
加し1時間反応させた。この時反応溶液の温度は5～20℃であった。更に該反
応液を室温（23℃）下8時間反応させた。次いで、無水フタル酸0.221g
25 を添加し、1時間反応させることにより、アミン末端封止を行い、粘稠溶液とし
てポリアミック酸NMP溶液を得た。該ポリアミック酸を4wt%になるように
脱水NMPにて希釈し、製膜に供した。得られたポリアミック酸の還元粘度は7.
94であった。

得られた4wt%ポリアミック酸NMP溶液をガラス板上に厚み1.5mmのドクターブレードを用いてキャストし、無水酢酸1050ml、ピリジン450ml及びNMP1500mlからなる30℃の脱水縮合浴に30分浸漬しイミド/イソイミド化させ、支持体であるガラス板から分離し、ゲルフィルムを得た。

- 5 該ゲルフィルムのイミド基分率は49%であり、イソイミド基分率は41%であった。

- 得られたゲルフィルムをNMPに室温下20分浸漬させ洗浄を行った後、該ゲルフィルムの両端をチャック固定し、室温下、直交する2軸方向に各方向1.80倍に10mm/secの速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルム
10 の膨潤度は1820%であった。

- 延伸後のゲルフィルムを枠固定し、乾燥空気を用いた熱風乾燥機にて160℃から300℃まで多段的に昇温していき、乾燥及び熱処理を実施した。次いで、熱風循環式オープンを用いて300℃～450℃まで多段的に昇温していきポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二
15 方向に測定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表1に示す。

該ポリイミドフィルムの[imide]は6.68eq/kgであった。

実施例3

- 20 実施例2にて得られた4wt%ポリアミック酸NMP溶液を製膜に供した。該ポリアミック酸NMP溶液を実施例2と同様にしてキャスト及びゲル化反応せしめ、ゲルフィルムを得た。この際ゲルフィルムのイミド基分率は45%、イソイミド基分率は43%であった。

- 次いで、延伸倍率を直交する2軸方向に各方向1.90倍とした以外は実施例
25 2と同様にしてゲルフィルムの延伸を行なった。更に、熱処理最終温度を450℃とした以外、実施例2と同様にして、フィルムの乾燥及び熱処理を行った。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表1に示す。

該ポリイミドフィルムの [imide] は 6.68 eq/kg であった。

実施例 4

p-フェニレンジアミンを 50.20 g 及び 3,4'-DAPE を 23.22
5 g、無水ピロメリット酸 126.5 g、無水フタル酸 0.215 g とした以外は
実施例 2 と同様にポリアミック酸重合を行った。該ポリアミック酸を 5 wt % に
なるように脱水 NMP にて希釈し、製膜に供した。得られたポリアミック酸の還元
元粘度は 10.8 であった。

得られた 5 wt % ポリアミック酸 NMP 溶液を実施例 2 と同様に製膜し、ゲル
10 フィルムを得た。該ゲルフィルムのイミド基分率は 39 % であり、イソイミド基
分率は 38 % であった。直交する 2 軸方向の延伸倍率を各方向 2.10 倍に行っ
た点以外は実施例 2 と同様にしてポリイミドフィルムを得た。延伸開始時のゲル
フィルムの膨潤度は 1910 % であった。得られたポリイミドフィルムの厚み、
面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイ
15 ミド基分率を表 1 に示す。

該ポリイミドフィルムの [imide] は 6.48 eq/kg であった。

実施例 5

p-フェニレンジアミンを 42.79 g 及び 3,4'-DAPE を 33.93
20 g、無水ピロメリット酸 123.2 g、無水フタル酸 0.209 g とした以外実
施例 2 と同様にポリアミック酸重合を行った。該ポリアミック酸を 6 wt % に
なるように脱水 NMP にて希釈し、製膜に供した。得られたポリアミック酸の還元
粘度は 7.91 であった。

得られた 6 wt % ポリアミック酸 NMP 溶液を実施例 2 と同様に製膜し、ゲル
25 フィルムを得た。該ゲルフィルムのイミド基分率は 46 % であり、イソイミド基
分率は 31 % であった。直交する 2 軸方向の延伸倍率を各方向 2.40 倍に行っ
た点以外は実施例 2 と同様にしてポリイミドフィルムを得た。延伸開始時のゲル
フィルムの膨潤度は 1990 % であった。得られたポリイミドフィルムの厚み、

面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表1に示す。

該ポリイミドフィルムの [imide] は 6.29 eq/kg であった。

5 【表1】

	I (モル%)	II (モル%)	膜厚 (μm)	PCT	測定 方向	ヤング率 (GPa)	強度 (MPa)	伸度 (%)	吸湿率 (%)	イミド基 分率(%)
比較例 1	100	0	21	未処理	MD	15	370	4	4.8	99
					TD	14	360	3		
				処理後	MD	測定	測定	測定	測定	—
					TD	不可	不可	不可	不可	
実施例 1	45	55	12	未処理	MD	9	320	30	—	—
					TD	9	330	31		
				処理後	MD	10	280	20	—	—
					TD	9	270	24		
実施例 2	90	10	15	未処理	MD	10	429	9	3.2	99
					TD	11	433	6		
実施例 3	90	10	12	未処理	MD	12	260	9	3.1	99
					TD	13	330	15		
実施例 4	90	20	11	未処理	MD	12	280	8	2.7	99
					TD	11	300	24		
実施例 5	70	30	9	未処理	MD	10	330	34	1.9	99
					TD	10	270	27		

実施例6

温度計、攪拌装置及び原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、脱水NMP 1800 gを入れ、更にp-フェニレンジアミン56.47 g及びAPB
 10 (上記式 (IV-ii-a) で表わされる芳香族ジアミン化合物) 16.96 gを加え

完全に溶解した。その後、氷浴にて冷却し、ジアミン溶液の温度を3℃とした。

この冷却したジアミン溶液に無水ピロメリット酸126.5gを添加し1時間反応させた。この時反応溶液の温度は5～20℃であった。更に該反応液を室温(23℃)下8時間反応させた。次いで、無水フタル酸0.215gを添加し、
5 1時間反応させることにより、アミン末端封止を行い、粘稠溶液としてポリアミック酸NMP溶液を得た。該ポリアミック酸を4wt%になるように脱水NMPにて希釈し、製膜に供した。得られたポリアミック酸の還元粘度は13.5であった。

得られた4wt%ポリアミック酸NMP溶液をガラス板上に厚み1.5mmの
10 ドクターブレードを用いてキャストし、無水酢酸1050ml、ピリジン450ml及びNMP1500mlからなる30℃の脱水縮合浴に30分浸漬しイミド/イソイミド化させ、支持体であるガラス板から分離し、ゲルフィルムを得た。該ゲルフィルムのイミド基分率は44%であり、イソイミド基分率は38%であった。

15 得られたゲルフィルムをNMPに室温下20分浸漬させ洗浄を行った後、該ゲルフィルムの両端をチャック固定し、室温下、直交する2軸方向に各方向1.84倍に10mm/secの速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は1900%であった。

延伸後のゲルフィルムを枠固定し、乾燥空気を用いた熱風乾燥機にて160℃
20 から300℃まで多段的に昇温していき、乾燥及び熱処理を実施した。次いで、熱風循環式オープンを用いて30.0℃～450℃まで多段的に昇温していきポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、破断伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表2に示す。

25 該ポリイミドフィルムの[imide]は6.48eq/kgであった。

実施例7

直交する2軸方向の延伸倍率を各方向1.80倍に行った点以外は実施例6と

同様にしてポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、破断伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表2に示す。

該ポリイミドフィルムの [imide] は 6.48 eq/kg であった。

5

実施例 8

直交する2軸方向の延伸倍率を各方向1.65倍に行った点以外は実施例6と同様にしてポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、破断伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表2に示す。

10

該ポリイミドフィルムの [imide] は 6.48 eq/kg であった。

実施例 9

製膜工程における最終熱処理温度を 350°C とした以外は実施例6と同様にしてポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、破断伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表2に示す。

15

該ポリイミドフィルムの [imide] は 6.48 eq/kg であった。

20 実施例 10

p-フェニレンジアミンを 47.65 g 及びAPB（上記式 (IV-ii-a) で表わされる芳香族ジアミン化合物）を 32.20 g 、無水ピロメリット酸 120.1 g 、無水フタル酸 0.20 g とした以外実施例6と同様にポリアミック酸重合を行った。該ポリアミック酸を $5 \text{ wt}\%$ になるように脱水NMPにて希釈し、製膜に供した。得られたポリアミック酸の還元粘度は 10.8 であった。

25

得られた $5 \text{ wt}\%$ ポリアミック酸NMP溶液を実施例6と同様に製膜し、ゲルフィルムを得た。該ゲルフィルムのイミド基分率は 44% であり、イソイミド基分率は 38% であった。直交する2軸方向の延伸倍率を各方向1.86倍にした

以外は実施例6と同様に延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は2180%であった。該ゲルフィルムを実施例6と同様に熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、破断伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表2に示す。

- 5 該ポリイミドフィルムの [imide] は6.11eq/kgであった。

実施例11

p-フェニレンジアミンを39.68g及びAPB（上記式(IV-ii-a)で表わされる芳香族ジアミン化合物）を45.97g、無水ピロメリット酸114.

- 10 3g、無水フタル酸0.19gとした以外実施例6と同様にポリアミック酸重合を行った。該ポリアミック酸を6wt%になるように脱水NMPにて希釈し、製膜に供した。得られたポリアミック酸の還元粘度は11.9であった。

- 得られた6wt%ポリアミック酸NMP溶液を実施例6と同様に製膜し、ゲルフィルムを得た。該ゲルフィルムのイミド基分率は44%であり、イソイミド基
15 分率は39%であった。直交する2軸方向の延伸倍率を各方向2.00倍にした以外は実施例6と同様に延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は2320%であった。該ゲルフィルムを実施例6と同様に熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、破断伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表2に示す。

- 20 また、該フィルムをPCT処理したところ、著しい劣化は観られなかった。PCT処理後のヤング率、引張強度、破断伸度を表2に示す。

該ポリイミドフィルムの [imide] は5.79eq/kgであった。

実施例12

- 25 実施例10にて得られた5wt%ポリアミック酸NMP溶液を用いて、脱水縮合浴の組成を無水酢酸250ml、トリエチレンジアミン74g及びNMP2000mlとした以外は実施例2と同様に製膜してゲルフィルムを得た。該ゲルフィルムのイミド基分率は96%であり、イソイミド基分率は1%であった。直交

- する2軸方向の延伸倍率を各方向1.46倍にした以外は実施例6と同様に延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は1620%であった。該ゲルフィルムを実施例6と同様に熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、破断伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表2に示す。

該ポリイミドフィルムの [imide] は6.11eq/kgであった。

表2

	I (%)	II (%)	膜厚 (μ m)	PCT	測定 方向	ヤング率 (GPa)	強度 (MPa)	伸度 (%)	吸湿率 (%)	イミド基 分率(%)
実施例 6	90	10	14	未処理	MD TD	14 15	429 433	10 10	2.9	98
実施例 7	90	10	15	未処理	MD TD	16 13	444 464	14 15	2.8	99
実施例 8	90	10	19	未処理	MD TD	14 15	391 428	10 12	3.0	99
実施例 9	90	10	16	未処理	MD TD	13 14	341 352	17 12	2.8	99
実施例 10	80	20	23	未処理	MD TD	13 14	385 405	12 16	2.5	99
実施例 11	70	30	18	未処理	MD TD	13 13	397 382	21 16	1.8	99
				処理後	MD TD	14 14	338 351	17 14	—	—
実施例 12	80	20	27	未処理	MD TD	13 13	395 403	22 19	2.4	98

温度計、攪拌装置及び原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、脱水NMP 1800 gを入れ、更にp-フェニレンジアミン54.27 g及びBAPS-M（上記式（IV-iv-a）で表わされる芳香族ジアミン化合物）24.10 gを加え完全に溶解する。その後、氷浴にて冷却し、ジアミン溶液の温度を3℃とした。この冷却したジアミン溶液に無水ピロメリット酸121.4 gを添加し1時間反応させた。この時反応溶液の温度は5～20℃であった。更に該反応液を室温（23℃）下4時間反応させた。次いで、無水フタル酸0.206 gを添加し、1時間反応させることにより、アミン末端封止を行い、粘稠溶液としてポリアミ

5 ック酸NMP溶液を得た。該ポリアミック酸を5 wt %になるように脱水NMP

10 にて希釈し、製膜に供した。得られたポリアミック酸の還元粘度は6.1であった。

得られた5 wt %ポリアミック酸NMP溶液をガラス板上に厚み1.5 mmのドクターブレードを用いてキャストし、無水酢酸1050 ml、ピリジン450 ml及びNMP 1500 mlからなる30℃の脱水縮合浴に30分浸漬しイミド

15 /イソイミド化させ、支持体であるガラス板から分離し、ゲルフィルムを得た。該ゲルフィルムのイミド基分率は41%であり、イソイミド基分率は39%であった。

得られたゲルフィルムをNMPに室温下20分浸漬させ洗浄を行った後、該ゲルフィルムの両端をチャック固定し、室温下、直交する2軸方向の延伸倍率を各

20 方向1.8倍に10 mm/secの速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は1860%であった。

延伸後のゲルフィルムを枠固定し、乾燥空気を用いた熱風乾燥機にて160℃から300℃まで多段的に昇温していき、乾燥及び熱処理を実施した。次いで、熱風循環式オープンを用いて300℃～450℃まで多段的に昇温していきポリ

25 イミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表3に示す。

該ポリイミドフィルムの[imide]は6.20 eq/kgであった。

実施例 1 4

直交する 2 軸方向の延伸倍率を各方向 1. 5 8 倍に行った点以外は実施例 1 3 と同様にしてポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、
5 面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表 3 に示す。

該ポリイミドフィルムの [imide] は 6. 2 0 e q / k g であった。

実施例 1 5

10 直交する 2 軸方向に各方向 1. 5 8 倍に行った点と熱処理最終温度を 3 5 0 °C にて行った点以外は実施例 1 3 と同様にしてポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表 3 に示す。

該ポリイミドフィルムの [imide] は 6. 2 0 e q / k g であった。

15

実施例 1 6

実施例 1 3 と同様にして得られた 5 w t % ポリアミック酸 NMP 溶液をガラス板上に厚み 1. 0 m m のドクターブレードを用いてキャストし、無水酢酸 2 5 0 m l 、トリエチレンジアミン 7 4 g 及び NMP 2 0 0 0 m l からなる 3 0 °C の脱水縮合浴に 3 0 分浸漬しイミド/イソイミド化させ、支持体であるガラス板から
20 分離し、ゲルフィルムを得た。該ゲルフィルムのイミド基分率は 9 6 % であり、イソイミド基分率は 2 % であった。

得られたゲルフィルムを NMP に室温下 2 0 分浸漬させ洗浄を行った後、該ゲルフィルムの両端をチャック固定し、室温下、直交する 2 軸方向の延伸倍率を各
25 方向 1. 4 倍に 1 0 m m / s e c の速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は 1 8 6 0 % であった。

延伸後のゲルフィルムを枠固定し、乾燥空気を用いた熱風乾燥機にて 1 6 0 °C から 3 0 0 °C まで多段的に昇温していき、乾燥及び熱処理を実施した。次いで、

熱風循環式オーブンをを用いて300℃～450℃まで多段的に昇温していきポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表3に示す。

- 5 該ポリイミドフィルムの [imide] は6.20eq/kgであった。

実施例17

p-フェニレンジアミンを35.75g及びBAPS-M（上記式（IV-iv-a）で表わされる芳香族ジアミン化合物）61.23g、無水ピロメリット酸1
10 03.0g、無水フタル酸0.176gとし、重合時間を6時間とした以外実施例13と同様に重合を行った。該ポリアミック酸を6wt%になるように脱水NMPにて希釈し、製膜に供した。得られたポリアミック酸の還元粘度は7.2であった。

得られた6wt%ポリアミック酸NMP溶液を実施例13と同様に製膜し、ゲル
15 フィルムを得た。該ゲルフィルムのイミド基分率は43%であり、イソイミド基分率は35%であった。直交する2軸方向の延伸倍率を各方向2.1倍にした以外は実施例14と同様に延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は2120%であった。該ゲルフィルムを実施例13と同様に熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測
20 定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表3に示す。

該ポリイミドフィルムの [imide] は5.16eq/kgであった。

実施例18

モノマー原料をp-フェニレンジアミン54.27g、BAPS（上記式
25 （IV-iv-b）で表わされる芳香族ジアミン化合物）24.10g及び無水ピロメリット酸121.4gとした以外は、実施例13と同様にして、重合を行い、5wt%ポリアミック酸NMP溶液を得た。得られたポリアミック酸の還元粘度は7.6であった。

得られた5wt%ポリアミック酸NMP溶液を実施例13同様に製膜・延伸・熱処理した。この際、得られたゲルフィルムのイミド基分率は44%であり、イソイミド基分率は32%であり、延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は1790%であった。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表3に示す。

該ポリイミドフィルムの[imide]は6.20eq/kgであった。

実施例19

モノマー原料をp-フェニレンジアミン57.20g、ビス(3-アミノフェニル)スルホン14.59g及び無水ピロメリット酸128.1gとした以外は、実施例13と同様にして、重合を行い、5wt%ポリアミック酸NMP溶液を得た。得られたポリアミック酸の還元粘度は8.3であった。

得られた5wt%ポリアミック酸NMP溶液を実施例13同様に製膜・延伸・熱処理した。この際、得られたゲルフィルムのイミド基分率は38%であり、イソイミド基分率は39%であり、延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は1840%であった。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表3に示す。

該ポリイミドフィルムの[imide]は6.57eq/kgであった。

表 3

	I (%)	II (%)	膜厚 (μm)	PCT	測定 方向	ヤング率 (GPa)	強度 (MPa)	伸度 (%)	吸湿率 (%)	イミド基 分率 (%)
実施例 13	90	10	17	未処理	MD TD	16 15	428 407	12 11	3.1	99
実施例 14	90	10	26	未処理	MD TD	13 13	392 372	8 7	3.2	99
実施例 15	90	10	25	未処理	MD TD	12 11	314 284	5 7	3.2	99
実施例 16	90	10	29	未処理	MD TD	13 11	368 381	10 10	3.3	99
実施例 17	70	30	10	未処理	MD TD	11 10	373 354	21 18	1.8	99
実施例 18	90	10	16	未処理	MD TD	16 16	380 392	9 10	3.0	99
実施例 19	90	10	17	未処理	MD TD	15 14	378 381	11 10	3.1	99

実施例 20

- 温度計、攪拌装置及び原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、水分含有率 10 ppm の脱水 NMP 20 L を入れ、更に p-フェニレンジアミン 22.5 g 及び 3, 4'-DAPE (上記式 (IV-i-a) で表わされる芳香族ジアミン化合物) 41.7 g を加え完全に溶解した。その後、氷浴にて冷却し、ジアミン溶液の温度を -5°C とした。この冷却したジアミン溶液に無水ピロメリット酸 90.9 g を添加し 1 時間反応させた。この時反応溶液の温度は $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ であった。更に該反応液を $10 \sim 15^{\circ}\text{C}$ となるようにして 4 時間反応させた。次いで、無水フタル酸 1.23 g を添加し、2 時間反応させることにより、アミン末端封止を行い、粘稠溶液としてポリアミック酸 NMP 溶液を得た。該ポリア

ミック酸 NMP 溶液の濃度は 7 w t % であり、得られたポリアミック酸の還元粘度は 9.1 であった。

得られた 7 w t % ポリアミック酸 NMP 溶液を窒素雰囲気下 -10℃ に冷却した後、ポリアミック酸繰り返し単位 1 モルに対し、ピリジン 4 モルの割合となるようにピリジンを添加し、スタティックミキサーを用いて混合し、次いでポリアミック酸繰り返し単位 1 モルに対して無水酢酸 6 モルの割合となるようにして無水酢酸を添加し、スタティックミキサーを用いて混合した。得られたポリアミック酸 NMP 溶液組成物は脱水反応を起こすことなく、粘稠溶液のままであった。ポリアミック酸 NMP 溶液組成物を厚み 0.5 mm となるように P E T フィルム上にダイ押出しによりキャストした。そのまま支持体である P E T フィルムとともに、40℃ に加温した。この際、加温により脱水反応が開始し、加温 1 時間後に、室温にて NMP 中に支持体ごと浸漬し洗浄を行った。支持体を分離して、均質かつ延伸性に富むゲルフィルムが得られた。該ゲルフィルムのイミド基分率は 74% であり、イソイミド基分率は 21% であった。

該ゲルフィルムの両端をチャック固定し、室温下、直交する 2 軸方向の延伸倍率を MD 方向 / T D 方向それぞれ 2.4 倍 / 2.8 倍に 10 mm / s e c の速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は 1181% であった。

延伸後のゲルフィルムを枠固定し、乾燥空気を用いた熱風乾燥機にて 160℃ から 300℃ まで多段的に昇温していき、乾燥及び熱処理を実施した。次いで、熱風循環式オープンを用いて 300℃ ~ 450℃ まで多段的に昇温していきポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表 4 に示す。

該ポリイミドフィルムの [i m i d e] は 5.95 e q / k g であった。

25

実施例 21

実施例 20 にて得られたポリアミック酸 NMP 溶液組成物を用いて、厚みが 1.0 mm となるようにした以外は実施例 20 と同様にしてゲルフィルムを得た。該

ゲルフィルムのイミド基分率は71%であり、イソイミド基分率は28%であった。

該ゲルフィルムの両端をチャック固定し、室温下、直交する2軸方向の延伸倍率をMD方向/TD方向それぞれ2.1倍/2.7倍に10mm/secの速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は1283%であった。

塩死後のゲルフィルムを実施例20と同様に乾燥及び熱処理を実施してポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの厚み、面内の直交する二方向に測定したヤング率、引張強度、伸度、更に吸湿率及びイミド基分率を表4に示す。

また、該フィルムをPCT処理したところ、著しい劣化は観られなかった。PCT処理後のヤング率、引張強度、破断伸度を表4に示す。

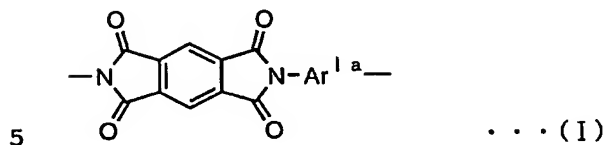
該ポリイミドフィルムの [imide] は5.95eq/kgであった。

15 【表4】

	I (mol%)	II (mol%)	膜厚 (μm)	PCT	測定 方向	ヤング率 (GPa)	強度 (MPa)	伸度 (%)	吸湿率 (%)	イミド基 分率(%)
実施例 20	50	50	5	未処理	MD	9	313	34	1.8	98
					TD	9	318	31		
実施例 21	50	50	12	未処理	MD	9	368	48	1.7	99
					TD	9	337	51		
				処理後	MD	10	325	35	—	—
					TD	9	312	36		

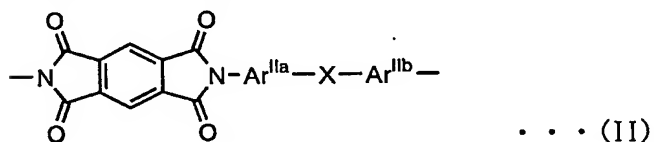
請求の範囲

1. 30モル%以上99モル%以下の下記式(I)の構成単位と、

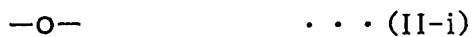


[Ar^{Ia}は非反応性の置換基を含んでいてもよい1,4-フェニレン基である。]

1モル%以上70モル%以下の割合の下記式(II)の構成単位



10 (Ar^{Ila}およびAr^{Ilb}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基であり、上記構成単位(II)中のXが下記式(II-i)、

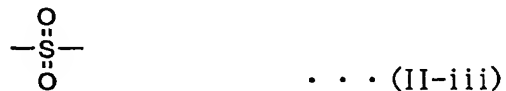


下記式(II-ii)、

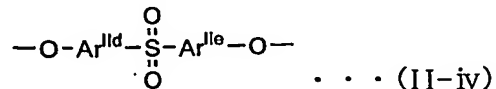


[Ar^{Ilc}は非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

下記式(II-iii)、



20 および下記式(II-iv)



[Ar^{IId}およびAr^{Ile}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい

炭素数 6 以上 20 以下の芳香族基である。]

より選ばれる式群の少なくとも 1 種以上から成る)

とからなるポリイミドフィルムであって、面内にヤング率が 3 GPa 以上である直交する二方向が存在し、72%RH、25℃における吸湿率が 3.3wt% 以下であることを特徴とするポリイミドフィルム。

5

2. 構成単位 (II) 中の X が上記式 (II-i) で表され、構成単位 (I) が 40 ~ 70 モル%であり、構成単位 (II) が 30 ~ 60 モル%であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミドフィルム。

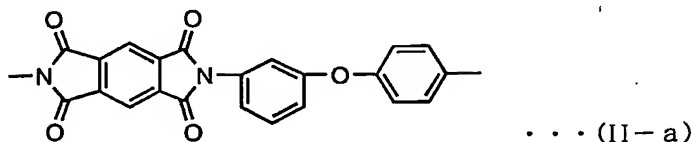
10

3. 構成単位 (II) 中の X が (II-ii)、(II-iii)、および (II-iv) より選ばれる式群の少なくとも 1 種以上で表され、構成単位 (I) が 70 ~ 95 モル%であり、構成単位 (II) が 10 ~ 40 モル%であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミドフィルム。

15

4. 用いられるポリイミドのイミド基濃度 ([imide]) が 5.7eq/kg 以上 6.2eq/kg 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミドフィルム。

20 5. 構成単位 (II) が下記式 (II-a)



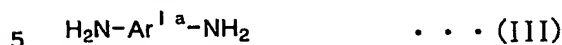
で表わされる構造であることを特徴とする請求項 2 に記載のポリイミドフィルム。

6. 一方向における引張り強度が 150 MPa 以上であることを特徴とする請求

25 項 1 に記載のポリイミドフィルム。

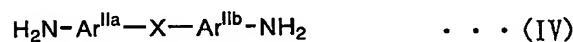
7. ポリイミドのイミド基分率が95%以上である請求項1に記載のポリイミドフィルム。

8. 工程1: (A) 無水ピロメリット酸、(B) 下記式 (III)



[Ar^{Ia}は非反応性の置換基を含んでいてもよい1, 4-フェニレン基である。]

で表わされる芳香族ジアミン化合物、及び (C) 下記式 (IV)



10 (Ar^{IIa}およびAr^{IIb}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基であり、Xが下記式 (IV-i)、



下記式 (IV-ii)、

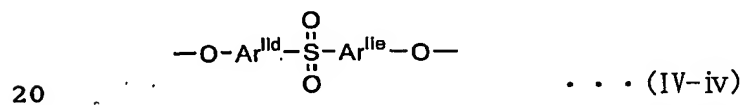


15 [Ar^{IIc}は非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

下記式 (IV-iii)、



および下記式 (IV-iv)



[Ar^{IIId}およびAr^{IIe}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

より選ばれる式群の少なくとも1種以上から成る)

で表わされる芳香族ジアミン化合物とを、下記式 (1) および (2)

25
$$0.95 \leq a / (b + c) \leq 1.05 \quad \dots (1)$$

$$0.01 \leq c / (b + c) \leq 0.70 \quad \dots (2)$$

[ここでaは無水ピロメリット酸のモル数、bは上記式(III)で表わされる芳香族ジアミン化合物のモル数、cは上記式(IV)で表わされる芳香族ジアミン化合物のモル数を表わす。]

を同時に満足する割合で溶媒中にて反応せしめてポリアミック酸溶液を得る、

- 5 工程2：得られたポリアミック酸溶液と脱水剤とを反応せしめ、ポリアミック酸の少なくとも一部がポリイソイミドに変換されたゲルフィルムを形成する、
工程3：得られたゲルフィルムを二軸延伸する、
工程4：得られた2軸延伸フィルムを熱処理する、
とからなることを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

10

9. 工程2において、工程1で調製したポリアミック酸溶液にさらに脱水剤として無水酢酸および有機アミンを添加してなるポリアミック酸組成物を、支持体上に流延して、これに加温・加熱処理を施すことより脱水反応せしめポリアミック酸の少なくとも一部がポリイミドもしくはポリイソイミドに変換されたゲルフィルムを形成することを特徴とする請求項8に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

15

10. 工程2において、上記工程(1)で調製したポリアミック酸溶液を支持体上に流延してフィルムを得て、得られたフィルムを工程1と同種の溶媒と脱水剤
20 である無水酢酸および有機アミンとからなるイソイミド化溶液中に、該支持体と一緒に浸漬してポリアミック酸の少なくとも一部がポリイソイミドに変換されたゲル状フィルムを形成することを特徴とする請求項8に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

25

11. 工程(2)において得られるゲル状フィルムのイソイミド基分率が90%以上である請求項8に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

12. 工程(3)で二軸延伸に付すゲル状フィルムが200~10,000%の

膨潤度を有する請求項 8 に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

13. 工程 (4) の熱処理を定長ないし緊張下に 250～650℃の温度で実施する請求項 8 に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

5.

14. 請求項 1 に記載のポリイミドフィルムからなる金属配線回路板。

15. 請求項 1 に記載のポリイミドフィルムからなる LOC 用テープ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08J5/18, C08G73/10, B29C41/12, B29C55/12, B29C71/02, H05K1/03, H01L21/60, H01L23/50//C08L79:08, B29K79:00, B29L7:00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08J5/18, C08G73/10, B29C41/12, B29C55/12, B29C71/02, H05K1/03, H01L21/60, H01L23/50 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 02/16475 A2 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims; page 7, lines 5 to 11; page 11, lines 3 to 12; page 11, lines 22 to 31; page 12, lines 1 to 8; page 12, line 23 to page 13, lines 5, 35 to 38 & JP 2002-138152 A Page 5, Par. No. [0037]; page 6, Par. Nos. [0054], [0056], [0058] to [0060]; pages 6 to 7, Par. Nos. [0063] to [0064]; page 7, Par. No. [0069] & AU 200185217 A	1, 2, 4-15 3
X A	JP 2001-81213 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims; page 4, Par. No. [0020]; Figs. 4 to 5; example 1; page 6; table 1 (Family: none)	1, 2, 4, 6-14 3, 5, 15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 15 May, 2003 (15.05.03)		Date of mailing of the international search report 27 May, 2003 (27.05.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04085

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-80165 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 21 March, 2000 (21.03.00), Claims; page 9, Par. No. [0091]; table 2; comparative example 8 (Family: none)	1, 3, 4, 6-15 2, 5
E, X E, A	JP 2003-109989 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 11 April, 2003 (11.04.03), Claims; pages 3 to 4, Par. Nos. [0025] to [0026]; page 4, Par. Nos. [0044] to [0045]; page 6; table 3; comparative example 2 (Family: none)	1, 2, 4-14 3, 15
A	WO 01/81456 A1 (TEIJIN LTD.), 01 November, 2001 (01.11.01), Claims; page 8, line 25 to page 10, line 12; page 15, lines 11 to 21 & EP 1275681 A1 Page 5, Par. Nos. [0022] to [0028]; page 8, Par. No. [0056] & AU 200148811 A & KR 2002093043 A	1-15
A	EP 276405 A2 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), 03 August, 1988 (03.08.88), Claims & JP 1-131241 A & DE 3789296 G & US 4886874 A	1-15
A	JP 3-264333 A (Ube Industries, Ltd.), 25 November, 1991 (25.11.91), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 2000-119418 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims (Family: none)	1-15
A	EP 1236756 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 04 September, 2002 (04.09.02), Claims & WO 02/14406 A1 & KR 2002040853 A & US 2003/0013838 A1	1-15
A	EP 710690 A2 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 08 May, 1996 (08.05.96), Claims & JP 8-176300 A & CN 1131684 A & US 5734008 A	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04085

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6350844 B1 (Kaneka Corp.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims & JP 2001-72781 A & KR 2000035259 A & TW 450982 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08J5/18 C08G73/10 B29C41/12 B29C55/12 B29C71/02 H05K1/03 H01L21/60 H01L23/50 // C08L79:08 B29K79:00 B29L7:00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08J5/18 C08G73/10 B29C41/12 B29C55/12 B29C71/02 H05K1/03 H01L21/60 H01L23/50		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 02/16475 A2 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2002. 02. 28, 特許請求の範囲, 第7頁第5-11行, 第11頁第3-12行, 第11頁第22-31行, 第12頁第1-8行, 第12頁第23行-第13頁第5行, 第13頁第35-38行 & JP 2002-138152 A, 第5頁【0037】, 第6頁【0054】, 【0056】, 【0058】-【0060】, 第6-7頁【0063】-【0064】, 第7頁【0069】 & AU 200185217 A	1, 2, 4-15 3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15. 05. 03	国際調査報告の発送日 27.05.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 宏樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3456	4 J 9272

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-81213 A (東レ・デュポン株式会社) 2001.03.27, 特許請求の範囲, 第4頁【0020】, 第4-5頁実施例1, 第6頁表1 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-14 3, 5, 15
X A	JP 2000-80165 A (東レ・デュポン株式会社) 2000.03.21, 特許請求の範囲, 第9頁【0091】, 表2, 比較例8 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6-15 2, 5
EX EA	JP 2003-109989 A (東レ・デュポン株式会社) 2003.04.11, 特許請求の範囲, 第3-4頁【0025】-【0026】, 第4頁【0044】-【0045】, 第6頁表3比較例2 (ファミリーなし)	1, 2, 4-14 3, 15
A	WO 01/81456 A1 (TEI JIN LIMITED) 2001.11.01, 特許請求の範囲, 第8頁第25行-第10頁第12行, 第15頁第11-21行&EP 1275681 A1, 第5頁【0022】-【0028】, 第8頁【0056】&AU 200148811 A&KR 2002093043 A	1-15
A	EP 276405 A2 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.) 1988.08.03, 特許請求の範囲&JP 1-131241 A&DE 3789296 G&US 4886874 A	1-15
A	JP 3-264333 A (宇部興産株式会社) 1991.11.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2000-119418 A (東レ・デュポン株式会社) 2000.04.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	EP 1236756 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 2002.09.04, 特許請求の範囲&WO 02/14406 A1&KR 2002040853 A&US 2003/0013838 A1	1-15
A	EP 710690 A2 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 1996.05.08, 特許請求の範囲&JP 8-176300 A&CN 1131684 A&US 5734008 A	1-15
A	US 6350844 B1 (Kaneka Corporation) 2002.02.26, 特許請求の範囲&JP 2001-72781 A&KR 2000035259 A&TW 450982 A	1-15